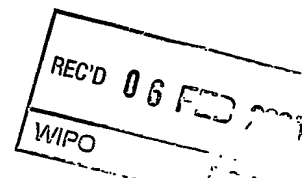


16. 1. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年11月12日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-382625

[ST. 10/C]: [JP2003-382625]

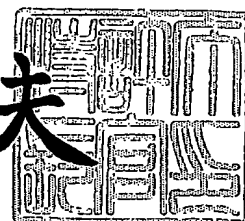
出 願 人
Applicant(s): 日本化薬株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



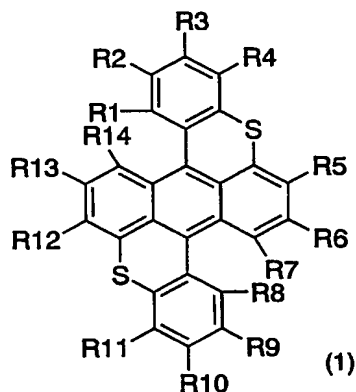
【書類名】 特許願
 【整理番号】 NKS2632
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H05B
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8 日本化薬株式会社機能化学品開発
 研究所内
 【氏名】 池田 征明
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8 日本化薬株式会社機能化学品開発
 研究所内
 【氏名】 倉田 高明
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8 日本化薬株式会社機能化学品開発
 研究所内
 【氏名】 土田 哲平
 【特許出願人】
 【識別番号】 000004086
 【氏名又は名称】 日本化薬株式会社
 【代表者】 島田 紘一郎
 【電話番号】 03-3237-5234
 【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010319
 【納付金額】 21,000円
 【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (1) で表される縮合多環系化合物。

【化 1】



(式 (1) 中、R 1 ~ R 1 4 は、それぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；アリール基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；アリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基であり、R 1 から R 1 4 のうち少なくとも 1 つがアリール基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；アリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基；又はハロゲン原子である。又、R 1 から R 1 4 は近接する基同志が互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。)

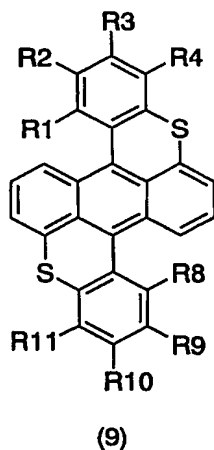
【請求項 2】

R 1 ~ R 1 4 のうちの 2 個以上がアリール基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；アリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基；又はハロゲン原子である請求項 1 に記載の縮合多環系化合物

【請求項 3】

一般式 (9) で表される化合物である請求項 1 に記載の縮合多環系化合物

【化 2】



(式 (9) において、R 1、R 8 は水素原子、ハロゲン原子、アリール基；R 2、R 4、

R 9、R 11 は水素原子、ハロゲン原子、アリール基、チエニル基、C 1～C 4 アルキル基；R 3、R 10 は水素原子、ハロゲン原子、アリール基をそれぞれ示す。)

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の縮合多環系化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロニクス部品用材料

【請求項 5】

有機エレクトロニクス部品が発光素子である請求項 4 に記載の有機エレクトロニクス部品用材料

【書類名】明細書

【発明の名称】縮合多環系化合物及びそれを用いた発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な縮合多環系の化合物、及び同化合物を用いた発光素子等の有機エレクトロニクス部品用の材料に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、有機材料を用いた有機エレクトロニクス部品の開発、検討が盛んに行なわれている。このような部品としては、有機エレクトロニクスデバイスとしての有機トランジスタ、有機半導体レーザーや有機太陽電池、有機EL素子などが挙げられる。特に有機EL素子は高品質の表示素子として期待されており、実用化が始まっている。

有機材料を利用した有機EL素子の構成は、陰極である金属電極と陽極である透光性の透明電極との間に、互いに積層された有機蛍光体薄膜(発光層)及び正孔輸送層が配された2層構造(シングルヘテロ構造)のもの及び、金属電極と透明電極との間に互いに積層された電子輸送層、発光層及び正孔輸送層が配された3層構造(ダブルヘテロ構造)のもの等が知られている。ここで、正孔輸送層は、陽極から正孔を注入し、輸送する機能と電子をブロックする機能とを有し、又電子輸送層は、陰極から電子を注入し、輸送する機能を有している。

これら有機材料の薄膜を利用した発光素子において、透明電極の外側にはガラス、プラスチック及び適宜の材料を用いた基板が配されている。金属電極から注入された電子と透明電極から注入された正孔が両極に挟まれた有機材料薄膜内で再結合することにより、励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放ち、この光が透明電極及び硝子基板を介して外部に放出される。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、発光させる材料を選ぶことによる多色発光等が特徴である。

【0003】

イーストマンコダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層兼電子輸送層であるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体、そして陰極としてのMg:Ag(合金)を順次設けたものである。

【0004】

現在、低分子化合物を蒸着した緑色発光材料が最も完成度が高く、輝度、耐久性など実用性の高いレベルとなっているが、赤色発光材料と青色発光材料、特に赤色発光材料において耐久性に優れ十分な輝度、発光効率及び色純度特性を示すものがないことが問題となっている。また、素子の劣化等の問題等より白色発光を利用した素子の開発も盛んに行われているが、この白色発光材料においても耐久性に優れ十分な輝度と色純度特性を示すものがないことが問題となっている。

【0005】

赤色発光材料としては、ビス(ジイソプロピルフェニル)ペリレンなどのペリレン系、ポルフィリン系、ユーロピウム錯体、ジュロリジン置換スチリル化合物(例えば特許文献1参照)などが挙げられる。また、ドーピングという方法では、ホスト材料の中に微量の赤色蛍光化合物をドーパントとして含有させて、発光色(発光の波長)を所望の色に変化させている。ここで、ホスト材料としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体を始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ビス(10-ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体、ジアリールブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ペリノン誘導体などがあげられる。その中にドーパントとして4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)、金属フタロシアニン(MgPc、AlPcClなど)化合物、スクアリリウム化合物、クマリン系化合物(例えば特許文献2参照)、ピオラントロン化合物、ナイルレッド、5-シアノピロメテン-BF₄錯体(例えば特許文献3参照)等赤色蛍

光化合物をドーピングすることによって赤色発光させている。

【0006】

しかし、従来技術に用いられるこれら発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）には、発光効率が低く高い輝度が得られないものや、ドーピングしても色純度が悪くオレンジがかった発光しか得られないものや、耐久性が低く素子寿命の短いものが多く、色純度と輝度が両立したものが少ないことが大きな問題であった。

【0007】

一方、縮合多環系化合物（例えば非特許文献1、2、3参照）はこれまで特定の光を照射したり、熱を加えることによりその色が変わるフォトクロミック材料としての検討などが詳しくなされているが、まだ有機エレクトロニクス部品への展開は数少なく、またその誘導体の種類も限られており、新たな材料の開発が望まれていた。

【特許文献1】特開2001-43974号公報

【特許文献2】特開平10-060427号公報

【特許文献3】特開平11-176572号公報

【非特許文献1】E. Clar, W. Kelly, D. G. Stewart, J. W. Wright, J. Chem. Soc., (1956), 2652

【非特許文献2】時田、菅、戸谷、西 日本化学会誌, 1988, (1), 97

【非特許文献3】Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, Vol. 246, 119

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、有機エレクトロニクス部品、特に有機LED用の材料に好適な新規なベンゾジチオキサンテン系化合物の提供、またこれを用いた有機エレクトロニクス部品、及び有機EL用の発光効率が高い発光材料（ホスト材料及びドーピング材料）及び高輝度かつ高色効率の発光素子の開発が求められている。

【課題を解決するための手段】

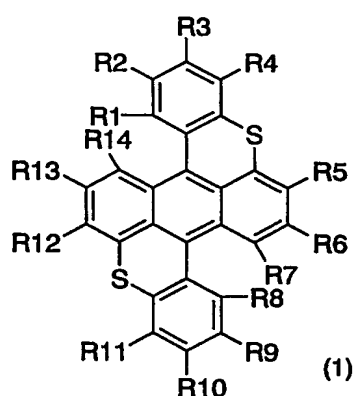
【0009】

本発明者等は、特定の新規な縮合系の多環式化合物を発光素子用の材料として用いることにより前記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させたものである。即ち本発明は、

(1) 一般式(1)で表される縮合多環系化合物、

【0010】

【化1】



【0011】

(式(1)中、R1～R14は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；アリール基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキ

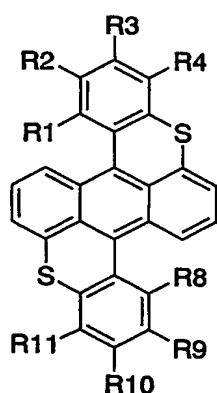
ル基；アリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基であり、R1～R14のうち少なくとも1つがアリール基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；アリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基；又はハロゲン原子である。又、R1からR14は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い）、

(2) R1～R14のうち2個以上がアリール基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていても良いアルキル基；アリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていても良い芳香族残基；又はハロゲン原子である(1)に記載の縮合多環系化合物、

(3) 一般式(9)で表される化合物である請求項1に記載の縮合多環系化合物、

【0012】

【化2】



(9)

【0013】

(式(9)において、R1、R8は水素原子、ハロゲン原子、アリール基；R2、R4、R9、R11は水素原子、ハロゲン原子、アリール基、チエニル基、C1～C4アルキル基；R3、R10は水素原子、ハロゲン原子、アリール基をそれぞれ示す。)

(4) (1)乃至(3)のいずれか一項に記載の縮合多環系化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロニクス部品用材料、

(5) 有機エレクトロニクス部品が発光素子である(4)に記載の有機エレクトロニクス部品用材料、
に関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の化合物を用いて得られる発光素子は、色純度の高い橙色又は赤色の発光を与え、低エネルギーでも十分な輝度を有する。また成膜性も良好であり、実用的な安定性及び寿命を有した発光素子が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明を詳細に説明する。

本発明の一般式(1)で表される縮合多環系化合物について説明する。

一般式(1)において、R1～R14は、それぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；アリール基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；アリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基であり、R1～R14のうち少なくとも

1つがアリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基；アリール基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；又はハロゲン原子である。又、R1～R14は近接する基同志が互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。ここで、アルキル基としては、直鎖、分岐又は環状のアルキル基が挙げられ、炭素数は1から20が好ましい。例えば直鎖又は分岐のアルキル基メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、t-ブチル基などである。環状のアルキル基として例えば炭素数3ないし12のシクロアルキル基、例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基などが挙げられる。さらに好ましくは炭素数1から6のアルキル基である。これらのアルキル基はさらにアリール基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子などで置換されていてもよい。このアリール基とは以下で述べる、芳香族炭化水素残基と同意である。

【0016】

置換基を有してもよい芳香族残基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、ベンゾピレニル基などの芳香族炭化水素残基やピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、キノリル基、イソキノリル基、ピロリル基、インドレニル基、イミダゾリル基、カルバゾリル基、チエニル基、フリル基などの芳香族複素環残基、またこれらに置換基を有するベンゾキノリル基、アントラキノリル基、ピラニル基、ピリドニル基のようなものが挙げられる。好ましくはフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、チエニル基などの基が挙げられる。特にフェニル基、ナフチル基が好ましい。これらの芳香族残基はさらにアリール基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基、アルキル基又はハロゲン原子などで置換されていてもよい。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子が挙げられる。

【0017】

立体障害が高い化合物は、特に後述する有機薄膜を形成する際にきれいな膜を得ることが出来る傾向に有するため、多くの芳香族残基で置換されていることが好ましい。上記した一般式(1)における置換基の数は1～14個であるが、1から6個が好ましく、更に好ましくは2～4個である。置換基の位置としてはR1～R4及びR8～R11等が結合している位置が好ましく、特にR2, R4, R9, R11が結合する位置が好ましい。

【0018】

また前記一般式(1)の縮合多環系化合物において、R1～R14はそれぞれ近接する基同志が互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。好ましくはR1～R4、R8～R11の近接する基同志が互いに連結する場合、さらに好ましくはR1とR2及び／又はR3とR4及び／又はR8とR9及び／又はR10とR11が互いに連結して置換基を有しても良い芳香環を形成する場合である。置換基を有しても良い環の置換基としては、特に制限は無いが、前述の置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良い芳香族残基又はハロゲン原子などの置換基が挙げられる。置換基を有しても良い環としてはベンゼン環やナフタレン環などの芳香族炭化水素環が増環したもの、シクロヘキサン環、シクロブタン環、シクロペンタン環などの脂肪族炭化水素環が増環したもの、ピリジン環、ピラジン環、ピペラジン環、キノリン環、ピラン環、クロマン環、アザビシクロヘキサン環、インドール環、チアゾール環などの複素環が増環したものなどが挙げられる。好ましくはベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環が増環したものが挙げられ、特に好ましくはベンゼン環が増環されたものが挙げられる。これらはさらに他の置換基を有しても良い。

【0019】

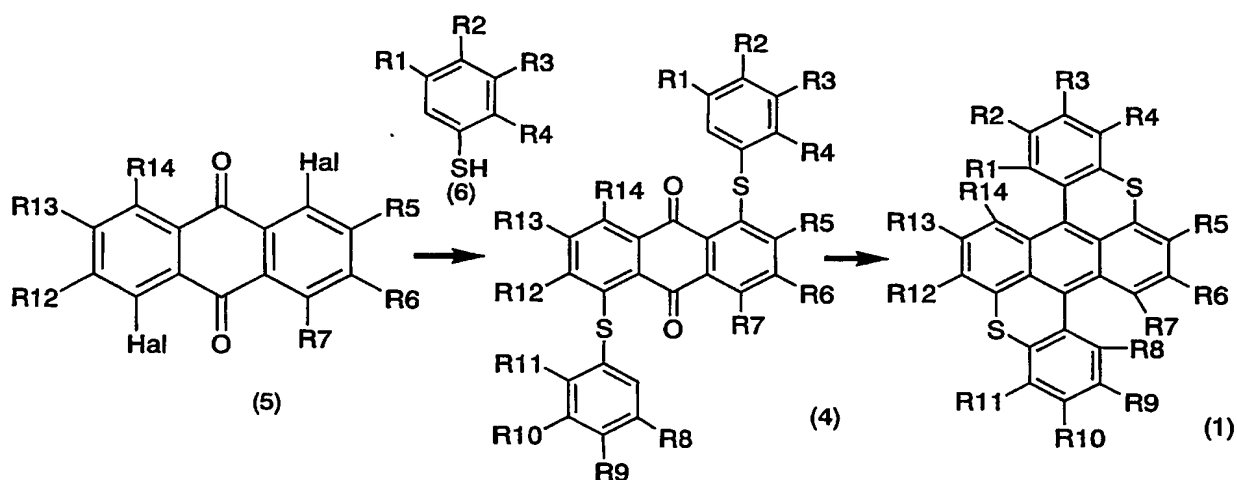
上記一般式(1)の化合物は非特許文献1、2などに記されている方法に準じて製造できる。すなわち1, 5-ジクロロアントラキノンなどのジハロゲン化アントラキノン誘導体(5)1部に対して、置換基として芳香族残基またはアルキル残基またはハロゲン原子を有するチオフェノール誘導体(6)を2部反応させ、下記一般式(4)の中間体(4)を得る。(式(5)、式(6)及び式(4)において、R1～R14は式(1)におけるのと同

じ意味を有する。)

更に、中間体(4)を得るための反応について説明をする。まずチオフェノール誘導体の反応性を向上させる為、トルエン中で水酸化カリウムと反応させることにより、チオフェノール誘導体のカリウム塩を調製する。続いて得られたカリウム塩を、銅粉の存在下、例えばDMFやNMP等の極性溶媒中でハロゲン化アントラキノン誘導体(5)と反応させることにより、中間体(4)が得られる。このときの反応温度は80~200℃、反応時間は1~8時間程度である。得られた中間体(4)を塩化アルミニウム-塩化ナトリウムの熔融塩中、閉環反応を行うことにより式(1)の化合物が製造できる。このときの反応温度は110℃~150℃、反応時間は0.5~6時間程度である。さらに高純度で式(1)の化合物を製造する為には、対応する中間体(4)を硫酸、メタンスルホン酸等の、スルホン酸系化合物の存在下で閉環することも行われる。この場合の反応温度は-20~250℃、好ましくは110~160℃で、反応時間は0.5~6時間程度である。(特願平2003-181925参照)

【0020】

【化3】

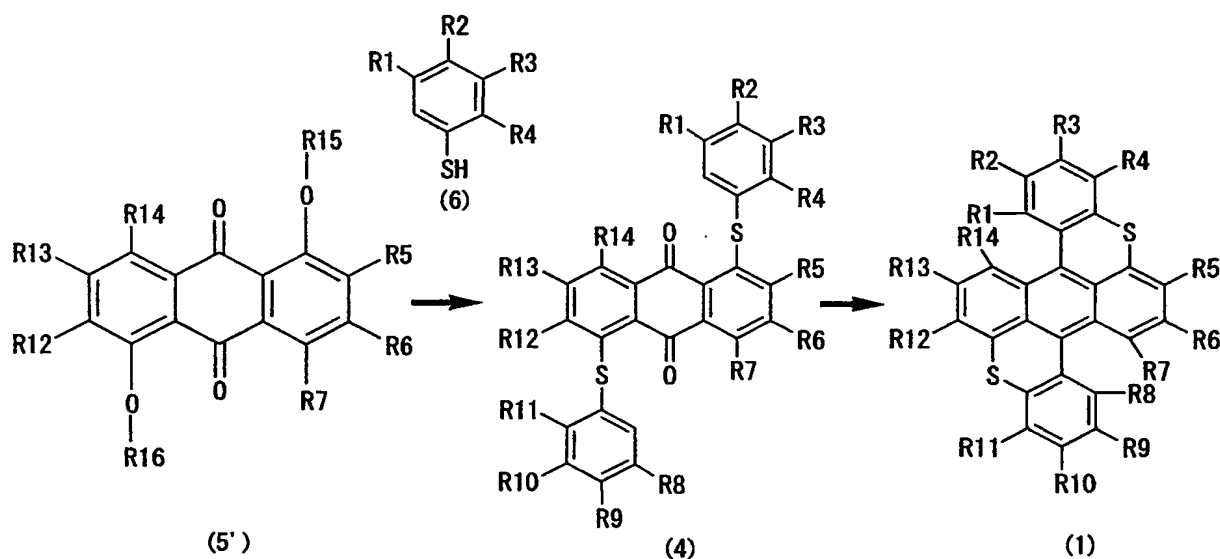


【0021】

また中間体(4)は上記の方法以外にも、次のような方法によっても製造することができる。

【0022】

【化 4】



【0023】

(上記において、式(5')、式(6)及び式(4)において、R1～R14は式(1)におけるのと同じ意味を有する。又、R15及びR16はそれぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基又は置換基を有してもよい芳香族残基である。)

この方法は、一般式(5')で表されるアントラキノン化合物を、塩基の存在下、チオフェノール誘導体(6)と反応させることにより、一般式(4)で表される中間体を製造する方法である。

【0024】

上記製造方法において、用いることができる塩基としては、カセイソーダ、カセイカリ、消石灰、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、ピリジン、ナトリウムエトキシド、DBU、ピペラジン、ピペリジンなどの有機塩が挙げられる。好ましくはカセイソーダ、カセイカリ、消石灰、水酸化ナトリウムなどの無機塩が挙げられ、特に好ましくはカセイソーダ、カセイカリである。これらは単独あるいは混合して用いることができる。これら塩基の使用量は、化合物(5') 1重量部に対して通常0.1～100重量部、好ましくは0.3～4重量部である。

【0025】

上記の製造方法においては、溶剤を用いても良い。用いる溶剤の具体例としては、例えばDMI、DMF、NMPなどの非プロトン性極性溶媒類、又はヘキサン、デカン、シクロヘキサン、デカリンなどの炭化水素類、及びベンゼン、トルエン、キシレン、メシレンなどの芳香族系溶媒類が挙げられる。好ましくはDMF、DMI、トルエンである。これらは単独あるいは混合して用いることができる。これら溶剤の使用量は化合物(5') 1重量部に対して通常1～100重量部、好ましくは5～20重量部である。

【0026】

上記製造方法において、反応温度は通常-20～250℃、好ましくは80～130℃で、反応時間は通常0.5～6時間程度である。窒素やアルゴンなどの雰囲気下で、反応を行うことも好ましい。反応が完結したら、必要に応じて水、アルコール等の溶液で希釈後、ろ過を行い目的物を分離する。その後必要に応じて溶剤等で洗浄し、式(4)の中間体を得られる。必要に応じてシリカゲルクロマトグラフィー、再結晶などで精製することにより純度を向上させることができる。

【0027】

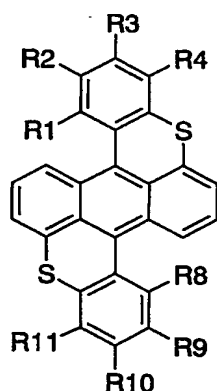
一般式(1)に示した化合物の好適な例として、下記のような構造式のものが挙げられ

る。まず以下に R 5 ~ R 7 及び R 12 ~ R 14 が水素原子である一般式 (9) の例を表 1 に挙げる。ここでフェニル基を Ph、4-メチルフェニル基を MPh、ナフチル基を Np、2-チエニル基を Th、2-ピリジル基を Py、エチル基を Et、プロピル基を n-Pr、イソプロピル基を i-Pr と示す。

一般式 (9) においては、R 1、R 8 は水素原子、ハロゲン原子、アリール基；R 2、R 4、R 9、R 11 は水素原子、ハロゲン原子、アリール基、チエニル基、C 1 ~ C 4 アルキル基；R 3、R 10 は水素原子、ハロゲン原子、アリール基であることが好ましい。又、式 (21) ~ 式 (56) の化合物はその他の好ましい化合物の例である。

【0028】

【化5】



(9)

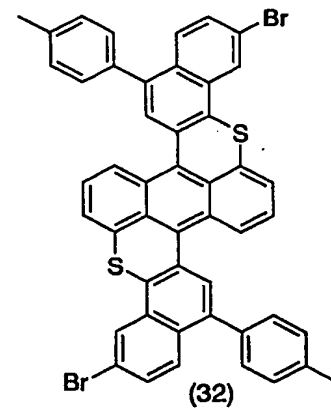
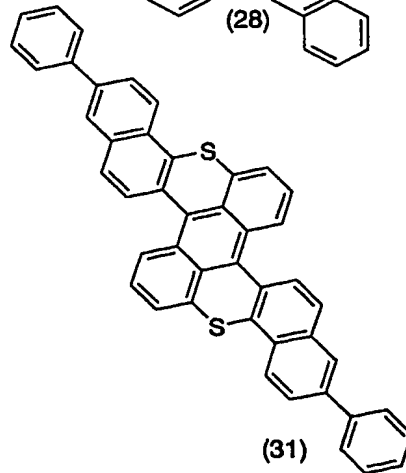
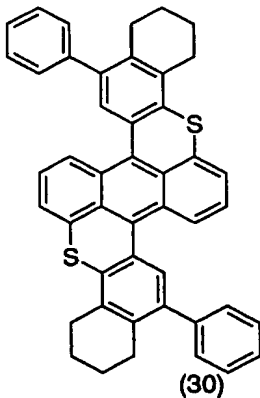
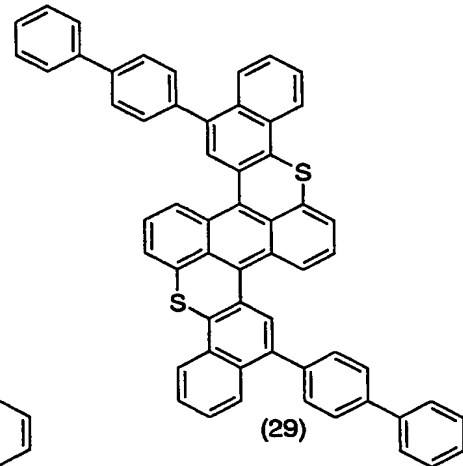
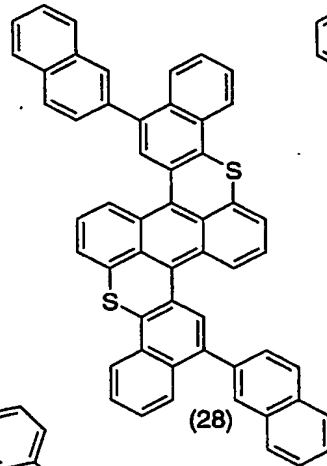
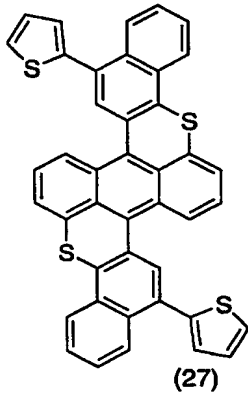
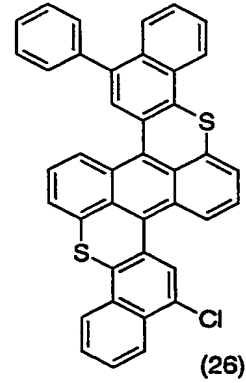
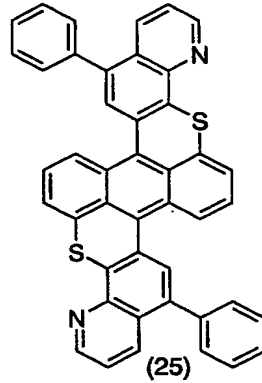
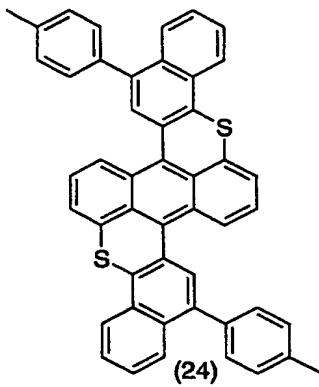
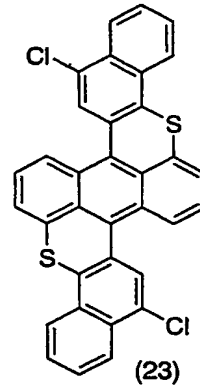
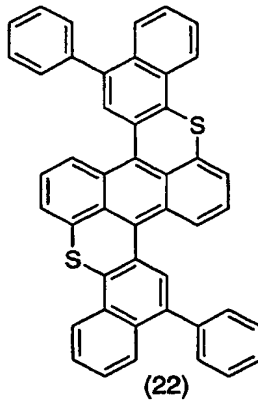
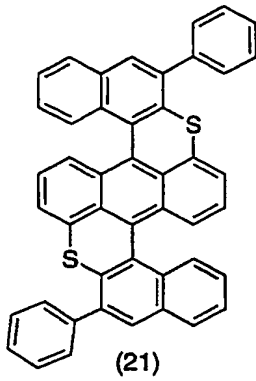
【0029】

表 1

化合物No.	R1	R2	R3	R4	R8	R9	R10	R11
1	H	i-Pr	H	H	H	i-Pr	H	H
2	H	H	H	n-Pr	H	H	H	n-Pr
3	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
4	H	Np	H	H	H	Np	H	H
5	H	H	H	Et	H	H	H	Np
6	H	Th	H	H	H	Th	H	H
7	H	Py	H	H	H	Py	H	H
8	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H
9	H	H	H	CH3	H	H	H	CH3
10	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
11	H	I	H	H	H	I	H	H
12	H	MPh	H	H	H	MPh	H	H
13	F	F	F	H	F	F	F	H
14	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
15	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
16	H	CH3	H	H	H	Et	H	H
17	H	F	H	H	H	F	H	H
18	H	Br	H	H	H	Br	H	H
19	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
20	H	Ph	H	H	H	H	H	H

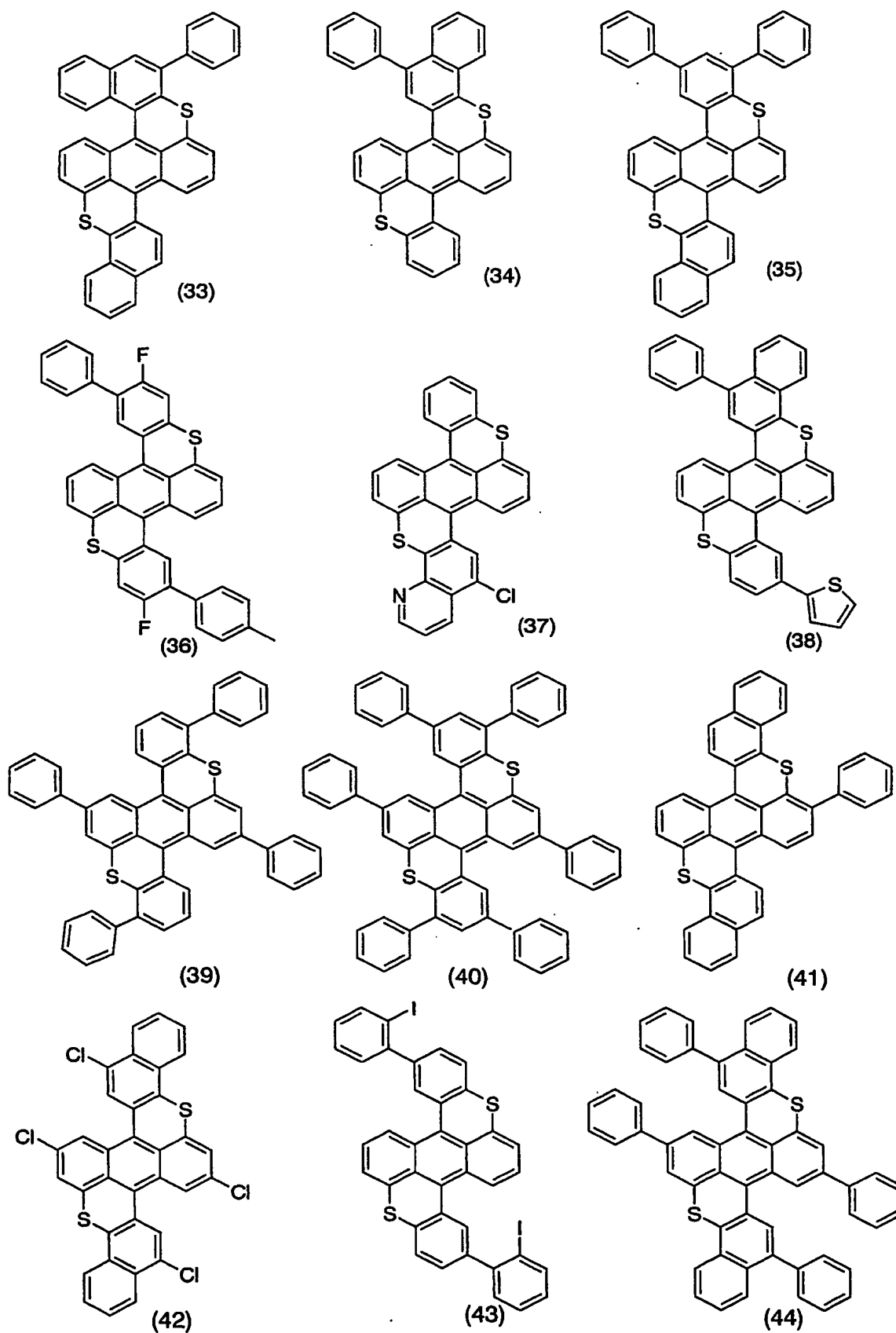
【0030】

【化 6】



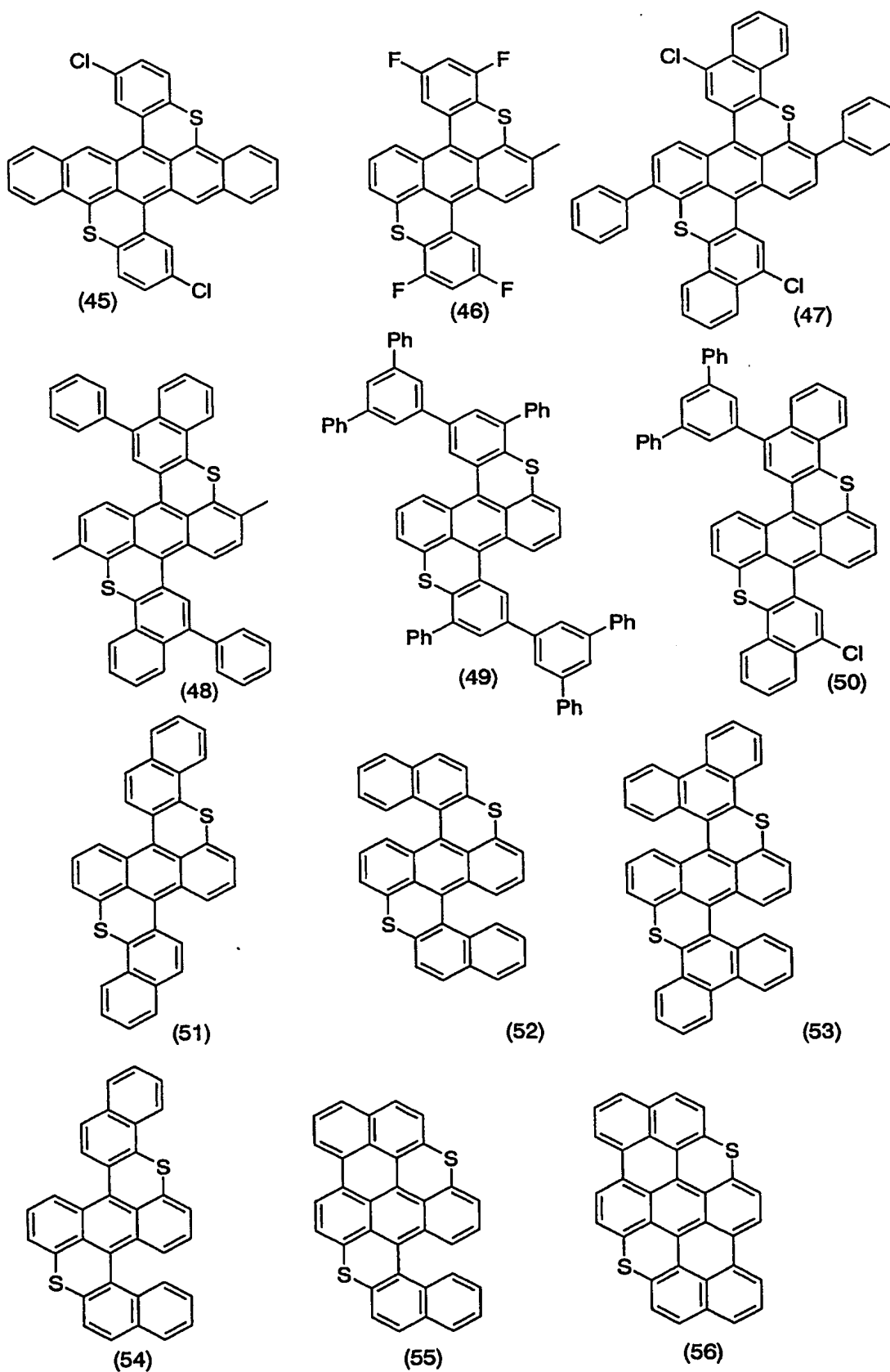
【 0 0 3 1 】

【化7】



【0032】

【化 8】



【0033】

次に、通常の発光素子における各構成要素を説明する。

発光素子における陽極として用いる材料としては酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム (ITO)、酸化亜鉛インジウム (IZO) などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが挙げられる。この中でも一般的には光を透過させる必要があるために透明の電極が用いられることが多いが、最近では基板側でなく基板上方へ発光を取り出すトップエミッション方式などにより透明で無い材料も使用することが可能である。これを支持する基板としてはソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよく、0.5 mm以上の厚みがあれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよく、無アルカリガラスの方が好ましい。SiO₂などのバリアコートを施したソーダライムガラスが市販されているのでこれも使用できる。また当然ガラス以外のポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどのプラスチック等の基板も使用が可能である。有機電界発光素子は酸素などの気体や水分などによる劣化が起り易いため、必要であればガスバリア層など設け、それらを十分遮断できるものである物が好ましい。またトップエミッション方式の場合は基板に素子駆動回路を有する TFT 基板を用いることも可能である。

【0034】

電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できるものであれば限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが好ましい。例えば $300 \Omega / \square$ 以下の ITO の透明電極であれば素子電極として機能するが、 $10 \Omega / \square$ 程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが好ましい。ITO の厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $10 \sim 300 \text{ nm}$ の間で用いられる。例えば ITO 透明電極形成方法としては、電子線ビーム法、スパッタリング法、真空蒸着法、化学反応法などが挙げられるが、特に制限を受けるものではない。

【0035】

次に、陰極用材料としては、電子を有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどがあげられ、電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はこれら低仕事関数金属を含むアルミニウムもしくは銀等の安定な金属との合金、或いはこれらを積層した構造も採用できる。このうちマグネシウムと銀の合金やアルミニウムとリチウムの合金などが好ましく使用される。また積層構造の電極にはフッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であり、フッ化リチウムとアルミニウムを順に積層した構造の電極も使用されている。また基板側でなく基板上方へ発光を取り出すため、比較的低温で製膜可能な ITO や IZO などの透明電極材料も使用しても良い。更に封止、保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、又はこれらの金属を含む合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素、酸化珪素、窒化酸化ケイ素、酸化ゲルマニウムなどの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子、フッ素系高分子などで保護し、酸化バリウム、五酸化リン、酸化カルシウム等の脱水剤と共に封止することが好ましい。

【0036】

発光素子における有機薄膜は、陽極と陰極の電極間に、1層又は複数層形成される。その有機薄膜に一般式 (1) で表される化合物を含有せしめることにより、電気エネルギーにより発光する素子が得られる。

【0037】

有機薄膜層の構成は、1) 正孔注入層/正孔輸送層/電子輸送性発光層、2) 正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 正孔注入層/正孔輸送性発光層/電子輸送層、4) 正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層、5) 正孔注入層/正孔輸送性発光層/正孔阻止層/電子輸送層そして更に6) 1ないし5)の組み合わせのそれぞれにおいて、電子輸送性発光層もしくは電子輸送層の後に電子注入層を更にもう一層

付与した形態、7) 1) ないし 6) の組み合わせにおいて使用する物質をそれぞれ混合して一層に混合した形態のいずれであってもよい。

【0038】

以下に主要な薄膜層の構成について説明する。

まず、正孔注入層について説明する。正孔注入層としては、フタロシアニン誘導体、m-MTDATA等のスターバーストアミン類、高分子系ではPEDOT等のポリチオフェン誘導体等の材料が主に使用される。陽極から正孔を注入する際に陽極と正孔輸送材料との間に互いの層の接合性を向上させ、正孔の注入特性を上げるために設けた層である。またこれらは正孔注入層として機能する範囲で後述の正孔輸送材料などを混合して使用することも出来る。

【0039】

次に、正孔輸送層は正孔輸送性物質単独又は二種類以上の物質を積層、混合することにより形成され、正孔輸送性物質としてはN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)又はビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やボルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましく使用できる。素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から注入された正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0040】

次に、電子輸送層に用いる電子輸送性材料としては、電界を与えられた電極間において負極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが好ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時及び使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層又は混合して使用しても構わない。

【0041】

電子注入層に用いられる材料としては先に陰極材料でも述べたがフッ化リチウムや酸化リチウムのような無機塩、アルカリ金属をドーブした有機層やリチウムなどの有機金属錯体などが用いられる。

【0042】

正孔阻止層は正孔阻止性物質単独又は二種類以上の物質を積層、混合することにより形成され、正孔阻止性物質としてはバソフェナントロリン、バソキュプロイン等のフェナントロリン誘導体、シロール誘導体、キノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体などが好ましいが、正孔が陰極側から素子外部に流れ出てしまい発光効率が低下するのを阻止することができる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0043】

発光層は強い発光性を有する正孔輸送層、強い発光性を有する電子輸送層とも言い換えられるが、発光材料(ホスト材料及び又はドーパント材料)により形成され、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分

的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。ドーパント材料の具体的としては従来から知られている、ビス（ジイソプロピルフェニル）ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのペリレン誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とする Eu 錯体などの希土類錯体、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノステリル）-4H-ピラン（DCM）やその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、スクアリリウム化合物、ビオラントロン化合物、ナイルレッド、5-シアノピロメテン-BF₄錯体等のピロメテン誘導体、また特願 2003-172896 や特願 2003-181925 などの誘導体を用いることが出来るが特にこれらに限定されるものではない。また2種類のドーパントを混合する場合はルブレンのようなアシストドーパントをもちいてホスト色素からのエネルギーを効率良く移動して色純度の向上した赤色発光を得ることも可能である。いずれの場合も高輝度特性を得るためには、蛍光量子収率が高いものをドーピングすることがより好ましい。

【0044】

必要に応じ、用いるドーパントの量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、通常ホスト材料に対して20質量%以下で用いる。好ましくは10質量%以下であり、更に好ましくは3質量%以下である。発光層におけるドーパント材料をホスト材料にドーピングする方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。また、ホスト材料にサンドイッチ状に挟んで使用することも可能である。この場合、一層でも二層以上ホスト材料と積層しても良い。用いるホスト材料としては、例えば前述した電子輸送性材料や正孔輸送材料に挙げた発光物質を使用することが出来る。好ましくは例えばトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、ビスステリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体、トリフェニルアミン類、ビス（N-アリルカルバゾール）又はビス（N-アルキルカルバゾール）類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体に代表される複素環化合物などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらは単独でも用いられるが、異なる材料を積層又は混合して使用しても構わない。

【0045】

以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層、正孔輸送性発光層、電子輸送性発光層、正孔阻止層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスチレンスルホン酸、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリ（メチル）（メタ）アクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに溶解もしくは分散させて用いることも可能である。

【0046】

本発明の式（1）で表されるは縮合多環系化合物は有機エレクトロニクス部品とりわけ発光素子用の材料として好適に用いられる。前記した発光素子における有機薄膜のうち、発光層、正孔輸送層及び電子輸送層のうちの1層又は複数層に本発明の前記式（1）で表される縮合多環系化合物を含有させることにより、本発明の発光素子が得られる。

【0047】

一般式（1）で表される縮合多環系化合物は、発光材料として用いることが出来るが、

発光材料として用いる場合は、次のような素子の構成が挙げられる。

一般的な導電性基板の上に、(a) 正孔輸送層を設け、ここに本発明の化合物を単独で又はドーパントとして電子輸送性のホスト材料と共に積層するもの、(b) 正孔輸送層を設け、ここに本発明の化合物を単独で又はドーパントとしてホスト材料(正孔輸送性、電子輸送性または両性の化合物材料)と共に積層し、その上に電子輸送層を形成するもの、(c) 本発明の化合物を単独で又はドーパントとして正孔輸送性のホスト材料と共に積層し、その上に電子輸送層を形成するもの等である。もちろんこれらの素子には必要に応じて正孔注入層、電子注入層および正孔阻止層などを設けることも可能である。

【0048】

本発明の縮合多環系化合物を発光材料として用いるときの素子構成としては(b)の構成が好ましく、またドーパントとしてホスト材料(正孔輸送性、電子輸送性または両性の化合物材料)と共に積層するものが好ましく、薄膜の作成方法としては真空蒸着を用いる方法が好ましい。

【0049】

一般式(1)で表される縮合多環系化合物は、特に発光層等におけるドーパント材料として好適であるが、単独膜での発光材料としても使用することが出来る。特に数多くの芳香族置換誘導体は化合物の立体障害があり、真空蒸着法にてきれいな膜を得ることが出来る。一般的には、抵抗加熱による真空蒸着法等を用いて、薄膜を形成するのが好ましい。また、本発明の一般式(1)で表される縮合多環系化合物は有機溶剤への溶解性が良好であることから、本発明の化合物を溶剤に溶解させ、スピンコート法などを用いて薄膜化することも可能である。

【0050】

ドーパント材料として使用する場合は、更に色純度の向上した赤色発光を得る為に一般式(1)で表される化合物を複数混合して用いたり、既知のドーパント材料の一種以上を基本骨格として式(1)で表される縮合多環系化合物と混合して用いることも可能である。混合する化合物の具体的としては従来から知られている、ビス(ジイソプロピルフェニル)ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのペリレン誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体などの希土類錯体、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン(DCM)やその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、スクアリリウム化合物、ビオラントロン化合物、ナイルレッド、5-シアノピロメテン-BF₄錯体等のピロメテン誘導体などを用いることが出来るが特にこれらに限定されるものではない。また2種類のドーパントを混合する場合はルブレンのようなアシストドーパントをもちいてホスト色素からのエネルギーを効率良く移動して色純度の向上した赤色発光を得ることも可能である。いずれの場合も高輝度特性を得るためには、蛍光量子収率が高いものをドーピングすることがより好ましい。

【0051】

一般式(1)で表される縮合多環系化合物からその薄膜を形成する方法としては、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法や溶媒や樹脂等に溶解・分散させてコーティングする方法(スピンコート、キャスト、ディップコートなど)、LB法、インクジェット法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。各層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、通常0.5~5000nmの間から選ばれる。好ましくは1~1000nm、より好ましくは5~500nmである。

【0052】

発光層におけるドーパント材料をホスト材料にドーピングする方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することが出来るが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。また、ホスト材料にサンドイッチ状に挟んで使用することも可能である。

。この場合、一層でも二層以上ホスト材料と積層しても良い。

本発明の発光素子における基板、陰極、陽極としては、前記したような通常の発光素子に用いられているものをそのまま使用することが可能である。

【0053】

本発明において、電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値及び電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにすることが好ましい。

【0054】

本発明の発光素子はバックライトとしても好適に用いることができる。この場合、有色光を発するものでも白色光を発するものでもいずれでも使用できる。白色光を発するものは、例えば従来から用いられている青色又は緑色の発光材料と併用することにより得られる。又有色光を発するものでも、他の従来から用いられている青色又は緑色の発光素子と併用し、それぞれ同時に発光させることにより白色光が得られる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ機器、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトは、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であるが本発明の発光素子を用いたバックライトは、薄型、軽量が特徴になる。

【0055】

本発明の発光素子は、色純度の高い橙色又は赤色の発光を与え、低エネルギーでも十分な輝度を有する。

【実施例】

【0056】

以下、実施例及び比較例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り質量部を、また%は質量%をそれぞれ表す。

【0057】

実施例 1

(一般式(4)の誘導体(中間体)及びNo. 8の化合物の合成)

(1) 1, 5-ビス(4-プロモフェノキシ)アントラキノン10部、水酸化カリウム8部、4-トルエンチオール9部をDMF 100部に加え、110℃で3時間加熱攪拌した。冷却後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、中間体(1, 5-ビス(4-メチルフェニルチオ)アントラキノン) 6. 5部を得た。

(2) 前記中間体6. 5部と無水塩化アルミニウム7. 3部、ハイドロキノン7. 3部及び塩化ナトリウム15部の混合物を、130℃で150分加熱攪拌した。反応物に水を加え、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で処理した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物(No. 8の化合物) 1. 6部を得た。

質量分析: $M = 418$ ($m_w = 418$) (サーモクエスト社SSQ-7000にて測定)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS), 2.40(s, 6H), 7.06(d, 2H), 7.20-7.39(m, 6H), 7.71(d, 2H), 8.12(d, 2H)

吸収極大 ($1.0 \times 10^{-5}\text{M}$, DMF中): 537 nm

発光極大 ($1.0 \times 10^{-5}\text{M}$, DMF中): 609 nm

【0058】

実施例 2

(No. 9の化合物の合成)

1, 5-ビス(2-メチルフェニルチオ)アントラキノン10部と無水塩化アルミニウム11. 2部、ハイドロキノン11部及び塩化ナトリウム24部の混合物を、130℃で150分加熱攪拌した。反応物に水を加え、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で処理した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて

て精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物（No. 9の化合物）2.4部を得た。

質量分析：M=418（mw=418）（サーモクエスト社SSQ-7000にて測定）

$^1\text{H-NMR}$ （ CDCl_3 , TMS）, 2.80(s, 6H), 7.06(s, 2H), 7.19-7.37(m, 6H), 7.70(d, 2H), 8.13(d, 2H)

吸収極大（ $1.1 \times 10^{-5}\text{M}$ 、DMF中）：537 nm

発光極大（ $1.1 \times 10^{-5}\text{M}$ 、DMF中）：610 nm

【0059】

実施例3

（No. 14の化合物の合成）

1, 5-ビス（4-フェニルフェニルチオ）アントラキノンを1部と無水塩化アルミニウム12部、ヒドロキノンを7.3部及び塩化ナトリウム15部の混合物を、 130°C で150分加熱撹拌した。反応物に水を加え、析出した固体を濾過し、ヒドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で処理した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物（No. 14の化合物）0.2部を得た。

質量分析：M=542（mw=542）（サーモクエスト社SSQ-7000にて測定）

吸収極大（ $1.1 \times 10^{-5}\text{M}$ 、DMF中）：555 nm

発光極大（ $1.1 \times 10^{-5}\text{M}$ 、DMF中）：637 nm

【0060】

実施例4

（No. 15の化合物の合成）

1, 5-ビス（2-フェニルフェニルチオ）アントラキノンを1部と無水塩化アルミニウム48部、ヒドロキノンを4.8部及び塩化ナトリウム9.4部の混合物を、 130°C で150分加熱撹拌した。反応物に水を加え、析出した固体を濾過し、ヒドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で処理した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物（No. 15の化合物）0.9部を得た。

質量分析：M=542（mw=542）（サーモクエスト社SSQ-7000にて測定）

$^1\text{H-NMR}$ （ CDCl_3 , TMS）, 7.30(m, 2H), 7.41(m, 4H), 7.49(m, 6H), 7.67(m, 6H), 7.90(d, 2H), 8.21(d, 2H)

吸収極大（ $1.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 、DMF中）：553 nm

発光極大（ $1.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 、DMF中）：635 nm

【0061】

実施例5

（No. 8の化合物を利用した発光素子の作成及び評価）

ITO透明導電膜を150 nm堆積させたガラス基板（東京三容真空（株）製、 $14\Omega/\square$ 以下）を $25 \times 25\text{mm}$ に切断、エッチングを行った。得られた基板を中性洗剤で10分間超音波洗浄、イオン交換水で5分×2回超音波洗浄、アセトンで5分×2回超音波洗浄、続いてイソプロピルアルコールで5分間×2回超音波洗浄し、この基板を素子作製の直前に10分間UV-オゾン洗浄し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $3.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、正孔輸送材料としてN, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン（ αNPD ）を50 nmの厚さに蒸着し、正孔輸送層を形成した。次に発光材料のうちホストとしてトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（AlQ3）を、ドーパントとしてホストに対して4%になるようにNo. 8の化合物を30 nmの厚さに共蒸着し発光層を形成した。引き続き、電子輸送層としてトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（AlQ3）を30 nmの厚さに蒸着した。さらにMg-Ag（91:9%）合金を200 nm蒸着して陰極を形成し、 $2 \times 2\text{mm}$ 角の本発明の発光素子を得た。

この発光素子は16 Vで最高輝度 $2920\text{cd}/\text{m}^2$ のダークスポットの無い均質な発光を与えた。又、 $100\text{cd}/\text{m}^2$ のときの発光色はXYZ表色系色度座標において（0

、65、0.35)の赤色を示した。

【0062】

実施例 6

(No. 9の化合物を利用した素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとしてNo. 8の化合物の代わりに前記No. 9の化合物を用いた以外は、実施例5と同様にして本発明の発光素子を作成した。この発光素子は、16Vで最高輝度3320 cd/m²のダークスポットの無い均質な発光を与えた。又、100 cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.65、0.35)の赤色を示した。

【0063】

実施例 7

(No. 14の化合物を利用した素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとしてNo. 8の化合物の代わりに前記No. 14の化合物を用いてホストに対して1.5%になるように共蒸着した以外は、実施例5と同様にして本発明の発光素子を作成した。

この発光素子は、17Vで最高輝度3160 cd/m²のダークスポットの無い均質な発光を与えた。又、100 cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.65、0.34)の赤色を示した。

【0064】

実施例 8

(No. 15の化合物を利用した素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとしてNo. 8の化合物の代わりに前記No. 15の化合物を用いてホストに対して3%になるように共蒸着した以外は、実施例5と同様にして本発明の発光素子を作成した。この発光素子は、18Vで最高輝度1740 cd/m²のダークスポットの無い均質な発光を与えた。又、100 cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.66、0.34)の赤色を示した。

【0065】

本発明の縮合多環系化合物を用いることにより、色純度が高く高輝度、高効率の発光素子を提供できた。本発明の化合物は成膜性も良好であり、実用的な安定性、寿命を有した発光素子を与える。

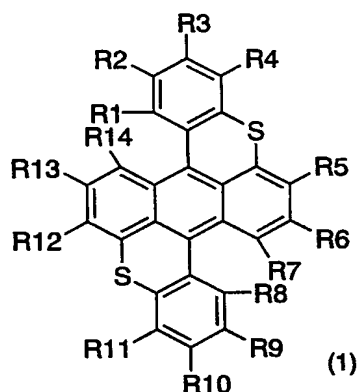
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気エネルギーの利用効率が高く、高輝度かつ高色純度、高効率の発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極の2つの電極間に発光層を含む有機薄膜が形成された、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子は下記一般式（1）に示す新規な縮合多環系化合物を含有することを特徴とする発光素子。本発明の縮合多環系化合物を用いることにより、色純度が高く高輝度、高効率の発光素子を提供できる。本発明の縮合多環系化合物は成膜性も良好であり、実用的な安定性、寿命を有した発光素子を調製する上で有益である。

【化1】



認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-382625
受付番号	50301871436
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成15年11月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年11月12日

特願 2003-382625

出願人履歴情報

識別番号

[000004086]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

氏 名

日本化薬株式会社